

Synthesis of hollow Sphere CdSe in PVA Aqueous Solution by Using Ultrasonic Irradiation

Myoung guk Park, Yoon Bok Lee,* Yong Jin Kim,** In Bae Kim, and Yang Do Kim[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Research Center for Dielectric and Advanced Matter Physics, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

**Materials Research Station, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010, Korea

(Received September 25, 2006; Accepted January 10, 2007)

PVA 함유 수용액으로부터 초음파 조사에 의한 CdSe 중공 입자의 합성

박명국 · 이윤복* · 김용진** · 김인배 · 김양도[†]

부산대학교 재료공학부

*부산대학교 유전체 물성연구소

**한국기계연구원 재료기술연구소

(2006년 9월 25일 접수; 2007년 1월 10일 승인)

ABSTRACT

CdSe hollow spheres with the diameter of about 30-50 nm were synthesized after ultrasonic irradiation in the presence of Cd(NO₃)₂, Na₂SeO₃, and polyvinylalcohol (PVA). The characteristics of CdSe hollow spheres were analyzed using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), UV-vis measurement and PL spectrometer. The characteristics of solvent as water and water-1-propanol mixture in the system played important roles on the controlled synthesis of hollow sphere. Based on the observation of morphological difference of CdSe, the possible mechanism of CdSe hollow sphere formation will be discussed.

Key words : CdSe, Hollow sphere, Characteristics of solvent

1. 서 론

반도체 화합물은 그 크기와 형태에 따라 전기적, 광학적 성질이 다양하게 변화하므로 최근, 나노 입자 및 모양 등을 보다 정밀하게 제어할 수 있는 제조 방법 및 소자 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특이한 구조 중에서 중공 입자(Hollow sphere)는 기존의 입자에 비하여 내부가 비어 있는 구조이다. 이것은 비중이 낮고 비표면적이 큰 특성으로 각종 용매에 대하여 분산성이 우수할 뿐만 아니라, 기능성 물질이 외층, 혹은 내부로 도입될 경우 코어(core)/셸(shell) 구조를 갖는 나노 복합 입자가 되기 때문에 촉매, 충전제, 코팅제, 진단시약 등에 유용하게 사용될 것으로 기대된다. 형상이 제어된 무기 중공 입자의 제조는 nozzle-reaction system,¹⁾ sacrificial cores,²⁾ emulsion/water extraction techniques³⁾ 등이 있다. 나노 크기의 셸을 갖는 중공 입자를 얻기 위해서는 고분자 혹은 다른 물질로 구성된 코어가 얻어져야 한다. 즉, 코어 상

에서 조립(assembly)과정이 이루어져야만 코어/셸 구조가 얻어질 수 있다. 최근, 다양한 콜로이드와 복합 입자를 포함한 많은 새로운 주형(template)의 적용이 시도되고 있으며, 또한 동시에 코어/셸 구조를 형성하기 위한 새로운 기술이 다양하게 진행되고 있다. 그 예로서 층상-층상(layer-by-layer : LBL) 자기 조립(self-assembly) 기술은 교대로 증착된 층들 간에 정전기 인력 혹은 수소 결합을 바탕으로 하여 콜로이드 입자를 코팅하기 위하여 적용되었다.^{3,4)} 그러나 이러한 방법은 코어를 제거하는데 어려움이 따르기 때문에 실리카, 제올라이트, 마그네틱 중공입자의 제조에 한정하고 있다. 최근, 초음파 화학법은 기존의 화학적 첨가제의 사용과는 달리 공동효과(cavitation)로 인하여 교반효과, 반응속도의 증대, 크기 조절의 장점을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 특이한 구조를 갖는 금속, 탄화물, 산화물, chalcogenide 등의 나노 입자의 제조에 활발히 이용되고 있다.⁵⁻⁸⁾ 카드뮴 셀레나이드(CdSe)는 II-VI 족 반도체 화합물로서 실온에서 에너지 밴드갭이 1.72 eV로써 광에 대한 감도가 우수하여 광전도성 반도체로 매우 유용하다. Zhu 등⁹⁾은 triethylamine(TEA)을 사용하여 CdSe 중공 입자를 얻었다. Xie 등^{10,11)}은 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS)을 vesicle template로 사용하

[†]Corresponding author : Yang Do Kim

E-mail : yangdo@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2378 Fax : +82-51-510-0528

여 외측 계면으로 성장된 CdSe 중공 입자를 제조하였다. 또한, polyacrylamide(PAM)을 사용하여 UV-조사에 의한 in-situ polymerization 과정에 의하여 CdSe 중공입자를 얻었다고 보고하였다.

본 연구에서는 질산 카드뮴($Cd(NO_3)_2$)과 아황산셀레늄 나트륨(Na_2SeSO_3)을 출발물질로 사용하여 폴리비닐알코올(PVA) 함유 수용액으로부터 초음파 조사에 의한 CdSe 중공 입자를 제조하였고, 초음파 조사에 따른 광학적 스펙트럼을 측정 분석함으로써 CdSe 중공 입자의 형성에 대하여 검토하였다.

2. 실험 방법

II-VI 족 반도체 화합물인 CdSe 중공 입자를 제조하기 위하여 본 실험에서는 실온에서 $Cd(NO_3)_2$ 수용액에 PVA를 도입하여 초음파 조사함으로써 적합한 PVA 농도 조건하에서 고분자 주형(template)을 형성한 후, 외측 계면에서 $SeSO_3^{2-}$ 이온과의 반응이 이루어지도록 유도하였다. 본 실험에서는 Cd를 제공하는 물질로는 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Se를 제공하는 물질로는 Na_2SeSO_3 을 사용하였다. Na_2SeSO_3 은 0.2 M Na_2SO_3 수용액에 Se 분말을 투입하고, $90^\circ C$, 1 시간 동안 reflux하여 제조하였다.¹²⁾ 90 ml 증류수에 0.616 g (2 mmol) $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 와 1 g PVA를 함유한 $Cd(NO_3)_2$ 수용액에 10 ml(2 mmol) Na_2SeSO_3 를 첨가하였다. 이렇게 얻어진 혼합 수용액을 상온에서 고출력의 초음파(20 kHz, 60 cm^{-2})를 5-30분간 수행하여 밝은 노란색의 콜로이드를 얻었다. 이렇게 얻어진 침전물을 증류수와 알코올을 사용하여 반복 수세하고 원심 분리한 후 $50^\circ C$ 에서 2시간 진공 건조하였다. 반응 생성물의 결정상을 확인하기 위하여 X선 회절장치(XRD)를 사용하였다. 이때 X선은 $CuK\alpha$ 인 파장 1.542 \AA 를 사용하였다. 중공 입자 크기와 형태를 투과 전자현미경(TEM)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

PVA를 함유한 수용액을 30분간 초음파 조사한 후 얻어진 반응 생성물에 대하여 XRD 분석하였다. 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 2θ 값이 26.34° , 43.62° , 50.2° 에서 회절면 (111), (220), (311)에 해당하는 broad한 3개의 회절 피크가 관찰되어 전형적인 입방정의 CdSe이었다. 격자 상수는 $a=6.415\text{ \AA}$ 로서 보고된 값(JCPDS Card file No. 19-0191)과 거의 유사하여 입방정의 CdSe이었다. 입자크기가 작을수록 XRD 회절피크는 broad하므로 CdSe의 결정자 크기를 Scherrer식을 이용하여 구하였다. 그 결과 약 3.5 nm이었다.

이들 반응 생성물에 대한 TEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 전반적으로 구형에 가까운 입자들이 관찰되었다. 이

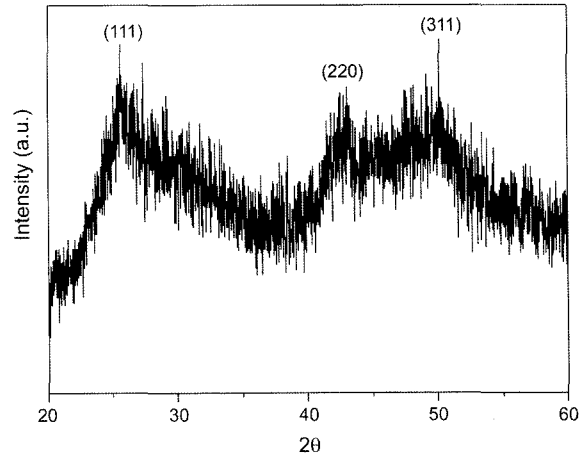


Fig. 1. XRD pattern of the as-prepared product.

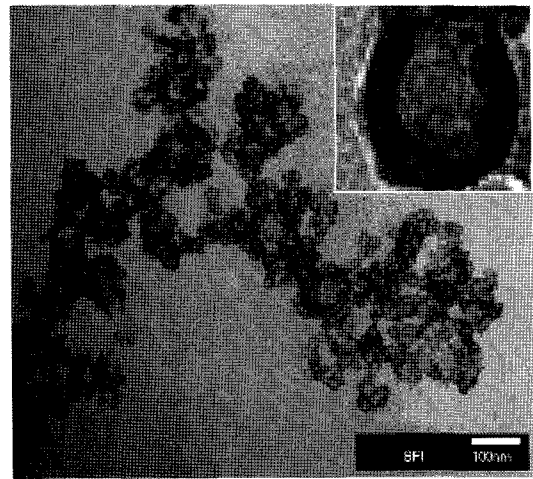


Fig. 2. TEM image of the CdSe hollow sphere.

것을 고배율로 확대한 경우 입자의 어두운 가장자리 부분과 밝은 중심 부분이 선명하게 관찰되어 중공 입자 구조의 특성¹³⁾을 나타내었다. 이때 입자 크기는 30-50 nm이었고 외측의 shell의 두께는 약 10 nm이었다. 중공 입자의 형성에 대하여 좀 더 알아보기 위하여 용매로써 물 대신에 물과 알코올의 혼합 용매(물:1-propanol=1:9)를 사용하였다. Fig. 3은 물과 알코올의 혼합 용매를 사용하여 얻어진 반응 생성물에 대한 TEM 사진이다. 중공 입자의 특성을 갖고 있었지만, 중공 입자의 내부 혹은 표면에 미세한 입자들이 다수 존재하여 불규칙한 응집 입자의 집합체로써 관찰되었다.

PVA를 함유한 수용액으로부터 CdSe 입자의 성장과정을 조사하기 위하여 초음파 시간을 5분, 15분, 30분으로 변화시켜 얻어진 콜로이드 용액에 대하여 색의 변화와 광흡수스펙트럼을 조사하였다. Fig. 4는 초음파 시간에 따른 UV-vis 흡수스펙트럼 분석한 결과이다. 초음파 시간이 5분인 경우 yellow-orange seed particles로써 약 550 nm에

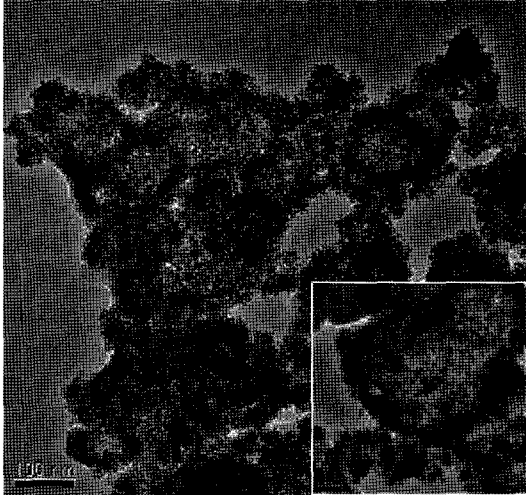


Fig. 3. TEM image of the CdSe hollow sphere synthesized with the mixed solvent of water and 1-propanol.

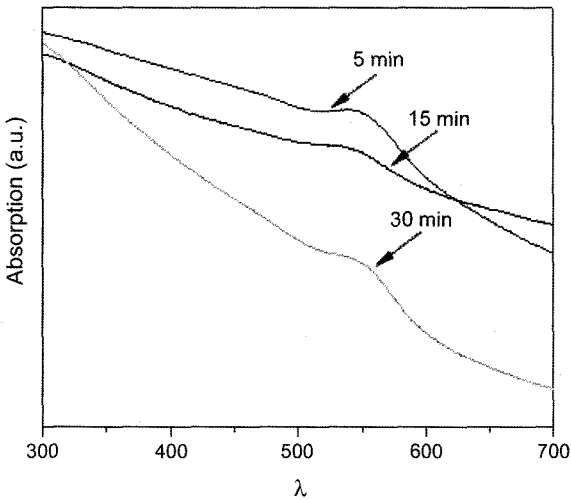


Fig. 4. UV-vis spectra of the CdSe nanoparticles synthesized with different sonication time.

서 absorption edge를 나타내었다. 이때 산출된 에너지 밴드 갭(E_g)은 2.29 eV이었다. 이것은 벌크의 CdSe($E_g=1.74$ eV) 보다 165 nm 이상 청색편이(blue-shift)하였다. 초음파 시간이 15분과 30분인 경우 흡수피크는 560 nm와 570 nm ($E_g=2.19$ eV와 2.10 eV)로써 orange-red 색으로 변화하였다. 따라서 초음파 시간이 증가함에 따라 흡수피크는 장파장으로 편이하였는데 이것은 입자의 성장에 기인한 것으로 과포화조건에서 CdSe seed로부터 입자가 성장하거나 Ostwald ripening에 의한 것이다. Fig. 5는 초음파 시간에 따라 얻어진 CdSe 콜로이드 용액의 PL 발광 특성을 나타낸 것이다. 초음파 시간이 5분, 15분, 30분으로 증가함에 따라 555 nm, 570 nm 및 575 nm의 위치에서 단계적으로 최대 피크를 나타내었다. 이것은 Fig. 4의 UV-vis 스펙트럼 분석한 피크위치와는 다소 차이가 있었지만 초음

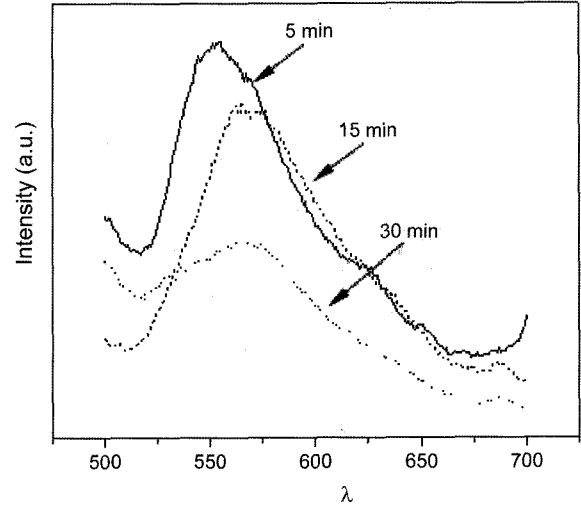
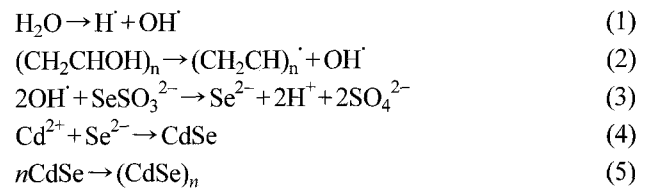


Fig. 5. Photoluminescence spectra of the CdSe nanoparticles synthesized with different sonication time.

파 시간이 증가함에 따라 적색편이(red-shift)함을 알 수 있었다. 또한 피크 폭도 초음파 시간이 5분인 경우가 15분과 30분으로 조사한 경우에 비하여 다소 넓다는 사실을 보여주고 있다. 이것은 크기가 작을수록 결정 형태를 이루는 반응이 불안정하고 크기 제어가 어려워진다는 것을 의미한다. 따라서 초음파 시간을 충분히 조사시켜야만 양자점의 합성 반응이 안정적으로 이루어지게 되어 균일한 크기를 갖는 입자를 얻을 수 있으며 이에 따라 피크 봉우리의 폭도 좁게 진행할 것이다.

수용액상에 초음파를 조사하는 경우 공동(cavitation) 현상으로 인하여 분자의 화학 결합이 깨어지고 자유 라디칼이 생성되어 이것이 반응 결합에 의한 나노 입자의 형성에 아주 중요한 역할을 할 것이다. 본 실험에서 사용한 폴리비닐알코올(PVA)은 친수성 고분자로써 초음파 조사하는 경우 다음과 같은 과정에 의하여 CdSe 입자가 형성될 것이다.



식 (1)과 (2)는 각각 물 분자와 폴리비닐알코올의 공동의 파괴과정에서 형성된 H^\cdot 와 OH^\cdot radical의 형성 반응이다. 식 (3)~(5)는 CdSe 나노 입자를 형성하는 주요 반응으로 식 (3)은 식 (1)과 (2)에서 형성된 높은 환원성 라디칼인 OH^\cdot 이 식 (3)과 같이 SeSO_3^{2-} 를 분해 반응하여 Se^{2-} 을 형성하며 이렇게 얻어진 Se^{2-} 이온은 식 (4)와 같이 Cd^{2+} 과 결합하여 CdSe 입자를 형성할 것이다. 이러한 초기 과정에서 형성된 CdSe 입자는 불안정하며 초음파 시

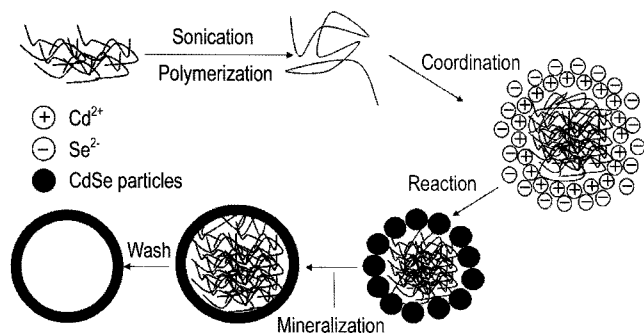


Fig. 6. Schematic illustration of formation of hollow sphere CdSe.

간이 경과함에 따라 입자는 성장할 것이다. 즉, 초기과정에서 형성된 미세한 입자들은 식 (5)에 의한 과정으로 점차적으로 성장할 것으로 생각한다. 한편, CdSe 중공 입자의 형성은 *in situ* polymerization 과정에 의한 것¹⁰⁾으로 이의 모식도를 Fig. 6에 나타내었다. 앞에서 언급하였지만 폴리비닐알코올은 직선형 결정성 고분자로서 수용액 상에서 물 분자와의 수소 결합 및 강한 쌍극자의 상호작용으로 인하여 그 안정성이 떨어지는 단점이 있다. 그러나 초음파와 같은 에너지가 외부에서 도입이 되는 경우 무질서한 많은 유기 라디칼이 발생할 것이다. 유기 라디칼인 비닐 단량체(vinyl monomer)는 고분자 사슬을 유도하기 하기 위하여 단량체의 중합이 일어나기 시작할 것이다. 이 경우 비닐 단량체의 중합은 Na_2SeSO_3 분해로 생성된 Se^{2-} 과 Cd^{2+} 이온과 결합에 의한 CdSe 형성보다 상대적으로 빠르기 때문에 직선형의 고분자 사슬은 서로 엉겨 붙어 코일(coil)을 형성할 것이다. 수용액에 존재하는 Cd^{2+} 이온이 고분자 사슬의 비닐기에 결합하여 코일의 표면은 전기적으로 양(+) 전하를 띠게 된다. 초음파 조사 하에서 Na_2SeSO_3 분해로 생성된 Se^{2-} 이온이 입자 표면에서 Cd^{2+} 이온과의 반응에 의하여 CdSe이 형성될 것이다. 반응이 지속적으로 진행함에 따라 Se^{2-} 이온(혹은 SeSO_3^{2-}) 간의 정전기 반발력에 의하여 SeSO_3^{2-} 물질이 주형의 내부로 들어가는 것을 막기 때문에 주로 주형의 외부 계면에서 이온 반응에 의하여 핵생성 및 성장과정이 진행할 것이다. 내부에 존재하는 잔류 유기물은 증류수와 알코올의 반복 수세 제거함으로써 중공 입자 구조를 형성할 수 있다. Fig. 2의 TEM 사진은 주형을 제거한 후 CdSe 중공 입자가 형성되었음을 보여주고 있다. 통상, 수용액으로부터 중공 입자의 형성은 초음파 조사, 용액의 pH 감소, 전해질의 첨가 등에 의하여 영향을 받는다. 그러나 본 실험에서는 용매로서 물 혹은 물과 알코올의 혼합 용매를 각각 사용하였다. 물과 알코올의 혼합 용매를 사용한 경우(Fig. 3) 중공 입자의 내부 혹은 표면에 미세한 입자들이 다수 존재하여 불규칙한 응집 입자의 집합체로서 존재하였다. 이것은 수용액상에서 알코올의 첨가는 PVA의 가용화로 인

하여 느슨한 분자 집합의 주형을 형성에 기인한 것이다. 즉, 수용액에 존재하는 SeSO_3^{2-} (혹은 해리된 Cd^{2+} 이온) 물질이 micell의 내부로 들어가는 현상을 초래하여 주형은 팽창하게 되어 중공입자 내부 혹은 외측에 분산된 다수 미세한 입자가 존재하게 되거나 혹은 입자간의 흡착이나 응집으로 인하여 과도한 입자의 성장과 입자간의 응집을 초래하여 불안정한 중공 입자의 구조가 형성되었음을 알 수 있다. 반면에, 물만을 사용한 경우(Fig. 2)는 상대적으로 단단한 주형을 형성하기 때문에 SeSO_3^{2-} 이온이 주형의 내부로 침투하기 어렵고 주로 셸 표면에 흡착하여 중공 입자를 더욱 안정화시키는 것으로 생각한다. 따라서 상기의 결과로 미루어 보아 용매의 특성에 따라 반응성 물질이 주형 내부 또는 표면에 흡착에 의한 중공 입자 성장과정은 주형의 형성과 밀접한 관계를 갖고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

폴리비닐알코올(PVA)을 함유한 수용액으로부터 초음파 화학법에 의한 CdSe 중공 입자를 제조하였고, 초음파 조사에 따른 광학적 스펙트럼을 측정 분석함으로써 CdSe 중공 입자의 형성에 대하여 검토하였다.

1. PVA 수용액에 초음파 조사하여 주형을 형성한 후, 입자 표면에서 SeSO_3^{2-} 과 Cd^{2+} 이온과의 반응에 의하여 30-50 nm 크기의 CdSe 중공 입자를 얻을 수 있었다. 이때 외측의 셸의 두께는 10 nm이었다.
2. PVA는 외측에서 Cd^{2+} 과 SeSO_3^{2-} 를 결합시켜 주는 매개체 역할을 하였고 또한 혼합 용매의 특성은 반응성 물질이 micell의 내부와 표면 흡착에 따른 중공입자의 형성 과정은 micell의 형성과 밀접한 관계가 있음을 확인 할 수 있었다.
3. UV-vis 흡수 스펙트럼 분석에서 486-513 nm 영역에서 최대 흡수 피크가 관찰되었고 molecular precursor의 분해에 따른 CdSe 형성으로 인하여 초음파 시간이 증가함에 따라 적색편이(red-shift)하였다.
4. PL 분석에서 초음파 시간이 증가함에 따라 400-450 nm 영역에서 두 피크가 관찰되었고 초음파 시간의 증가는 안정한 표면 구조로의 전이로 인하여 발광 강도(intensity)는 감소하였다.

Acknowledgment

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. G. Decher, "Find More Like This Fuzzy Nanoassemblies:

- Toward Layered Polymeric Multicomposites," *Science*, **277** 1232-37 (1997).
2. Z. Y. Zhong, Y. D. Yin, B. Gates, and Y. N. Xia, "Preparation of Mesoscale Hollow Spheres of TiO_2 and SnO_2 by Templating Against Crystalline Arrays of Polystyrene Beads," *Adv. Mater.*, **12** 206-12 (2000).
 3. F. Caruso, "Expanding the Number of Stable Isomeric Structures of the C80 Cage: A New Fullerene $\text{Dy}_3\text{N}@\text{C}_{80}$," *Chem. Eur. J.*, **6** 413-21 (2000).
 4. X. D. Wang, W. L. Yang, Y. Tang, Y. J. Wang, S. K. Fu, and Z. Gao, "Fabrication of Hollow Zeolite Spheres," *Chem. Commun.*, **21** 2161-66 (2000).
 5. T. Hyeon, M. Fang, and K. S. Suslick, "Nanostructured Molybdenum Carbide: Sonochemical Synthesis and Catalytic Properties," *J. Am. Chem. Soc.*, **118** 5492-99 (1996).
 6. R. V. Kumar, Y. Diamant, and A. Gedanken, "Sonochemical Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Transition Metal Oxides from Metal Acetates," *Chem. Mater.*, **12** 2301-04 (2002).
 7. J. J. Zhu, Y. Koltypin, and A. Gedanken, "General Sonochemical Method for the Preparation of Nanophasic Selenides: Synthesis of ZnSe Nanoparticles," *Chem. Mater.*, **12** 73-7 (2002).
 8. H. Wang, J. J. Zhu, J. M. Zhu, X. H. Liao, S. Xu, T. Ding, and H. Y. Chen, "Preparation of Nanocrystalline Ceria Particles by Sonochemical and Microwave Assisted Heating Methods," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** 3794-96 (2002).
 9. J. J. Zhu, S. Xu, H. Wang, J. M. Zhu, and H. Y. Chen, "Sonochemical Synthesis of CdSe Hollow Spherical Assemblies via an In-Situ Template Route," *Adv. Mater.*, **15** [2] January 16 (2003).
 10. X. Zheng, Y. Xie, L. Zhu, X. Jiang, and A. Yan, "Formation of Vesicle-Templated CdSe Hollow Spheres in an Ultrasound-Induced Anionic Surfactant Solution," *Ultrasonics Sonochemistry*, **9** 311-16 (2002).
 11. X. Zhang, Y. Xie, F. Xu, D. Xu, and X. Liu, "In Situ Polymerization Template Route to CdSe Hollow Spheres Under UV Irradiation," *Inorganic Chemistry Communication*, **7** 417-19 (2004).
 12. B. Pejova, M. Najoski, I. Grozdanov, and S. K. Dey, "Chemical Bath Deposition of Nanocrystalline (111) Textured Ag_2Se Thin Films," *Mater. Lett.*, **43** 269-73 (2000).
 13. P. V. Braun and S. I. Stupp, "CdS Mineralization of Hexagonal, Lamellar, and Cubic Lyotropic Liquid Crystals," *Mater. Res. Bull.*, **34** 463-66 (1999).